

УДК 547.775:542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-6-27

С.В. Чегодаева, М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВОДНЫЕ РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ В ЭКСТРАКЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ Mn (II) И Cu (II, I)

Определены условия расслаивания водных систем, содержащих диантипирилметан и его алкильные гомологи бутил-, гексилдiantiпирилметаны, органическую и неорганическую кислоты (бензойную, салициловую, о-сульфобензойную, п-фенилсульфоокислоту, хлороводородную, серную), комплексообразующие добавки (хлориды натрия, калия и аммония, тиоцианат аммония) и воду. В указанных системах исследована экстракция макро- и микроколичеств ионов марганца (II) и меди (I, II) в зависимости от концентрации и соотношения реагирующих компонентов. Построены изотермы экстракции, определены составы извлекаемых комплексов, показаны преимущества и недостатки рассмотренных экстракционных систем без применения органических растворителей. Предложены различные варианты определения макро- и микроколичеств Mn (II) и Cu (I, II) в различных модельных растворах, природных и сточных водах.

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; бензойная, салициловая, о-сульфобензойная кислоты; п-фенилсульфоокислота; диантипирилалканы; извлечение; марганец (II); медь (I, II); хлороводородная, серная кислоты; тиоцианат аммония.

S.V. Chegodaeva, M.I. Degtev, E.N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

WATER PHASE-SEPARATION SYSTEMS IN Mn (II) AND Cu (I, II) EXTRACTION

The conditions for delamination of aqueous systems containing diantipyrylmethane and its alkyl homologues of butyl-, hexyldiantipyrylmethanes, organic and inorganic acids (benzoic, salicylic, o-sulfobenzoic, p-phenylsulfonic, hydrochloric, sulfuric), complexing additives (sodium, potassium and ammonium chlorides, ammonium thiocyanate) and water, were defined. In these systems The manganese (II) and copper (I, II) ions macro- and microquantities extraction was studied depending on the concentration and the ratio of the reacting components. Extraction isotherms were constructed, the compositions of the extracted complexes were determined, the advantages and disadvantages of the above extraction systems without the use of organic solvents were shown. Various variants of the determination of Mn (II) and Cu (I, II,) macro- and microquantities in various model solutions, natural and waste waters are proposed.

Keywords: phase-separation systems, benzoic, salicylic, o-sulfobenzoic, p-phenylsulfonic acids, diantipyrylalkanes, extraction, manganese (II), copper (I, II), hydrochloric, sulfuric acids, ammonium thiocyanate

Введение

Ранее была показана возможность извлечения макро- и микроколичеств ионов марганца (II) из водно-расслаивающихся систем, содержащих диантипирилалканы (ДАА) салициловую, *n*-фенолсульфокислоту в присутствии HCl, H₂SO₄ и комплексообразующих добавок [1-3]. Данная работа посвящена оценке экстракционной способности таких систем на примере извлечения катионов марганца (II) и меди (I,II).

Экспериментальная часть

В работе применяли продажные препараты органических кислот (ОК): бензойную (БК), салициловую (СК), *o*-сульфобензойную (оСБК) и *n*-фенолсульфокислоту (пФСК) квалификации ч.д.а. Хлороводородная и серная кислота были квалификации х.ч или ч.д.а. Диантипирилметан (ДАМ) или его гомологи – бутил-, гексилдиантипирилметаны (БДАМ, ГДАМ) – синтезировали по известным методикам [4].

Растворы солей металлов с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением соответствующих навесок солей MnSO₄·7H₂O, MnCl₂·4H₂O, CuCl₂·2H₂O, CuSO₄·5H₂O в дистиллированной воде или на 0,1 моль/л HCl (H₂SO₄). Концентрацию растворов устанавливали комплексонометрически [5].

Расслаивание водных систем осуществляли в градуированных пробирках с притёртыми пробками при нагревании на водяной бане до 80°C. Для этого в пробирки помещали навески органического основания и ОК из расчёта 0,1-0,125 моль/л в объёме водной фазы 20 мл. Приливали 2 мл 0,1 моль/л раствора извлекаемой соли, HCl или H₂SO₄ для создания необходимой кислотности

среды, вносили комплексообразующую соль (NaCl, NH₄Cl, NH₄SCN) нужной концентрации и доводили до 20 мл дистиллированной водой. Пробирки помещали в водяную баню, нагревали в течение 10-12 мин. и не менее 5 раз перемешивали содержимое пробирок по 30-40 сек. После отстаивания водную фазу (ВФ) отделяли от органической (ОФ), растворяя последнюю в изопропиловом спирте, и проводили количественное определение Mn (II) и Cu (I,II) в обеих фазах по отдельности по методу [5]. Для определения соотношения компонентов в извлекаемых комплексах ОФ количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, отбирали аликваты по 5 мл и отдельно проводили определение реагентов [6], хлорид-, тиоцианат-ионов потенциометрически [7], ОК – титрованием 0,1 моль/л раствором NaOH в этиловом спирте с индикатором бромкрезоловым зелёным или фенолфталеином, общую кислотность среды контролировали на автоматическом титраторе.

Обсуждение результатов

Известно [4], что ДАА при C_{HCl} > 3 моль/л начинают переходить в двукислотную соль (L·2HCl), которая в случае ДАМ и его гомологов с небольшим алкильным радикалом (CH₃-, CH₃-CH₂-, CH₃-CH₂-CH₂-) выделяется в осадок, что приводит к уменьшению E_{ме}, %. На рис. 1 приведены сведения об экстрагируемости хлоридного комплекса Mn (II) при различной концентрации HCl (2,0; 4,0; 6,0 моль/л) в присутствии реагента БДАМ, СК и высаливателя MgCl₂.

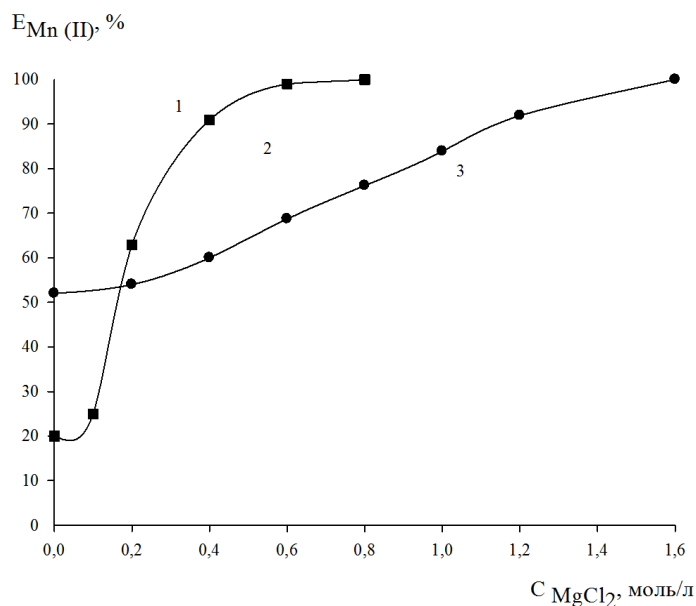


Рис.1. Зависимость степени извлечения ионов марганца (II) от концентрации $MgCl_2$ в системе БДАМ – СК – HCl – H_2O при различной кислотности среды. C_{HCl} : 1 – 2,0; 2 – 4,0 моль/л ($n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $C_{Mn} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Из кривых рисунка следует, что количественное извлечение Mn (II) из растворов 2 и 4 моль/л HCl достигается при концентрации $MgCl_2 \geq 0,6$ моль/л. То есть экстракция марганца в равной степени зависит как от концентрации хлорид-ионов, так и от кислотности среды, которая необходима в первую очередь для перевода реагента в катионную форму $LH^+ \cdot Cl^-$.

По такой же схеме исследована экстракция ионов меди (II) при постоянной концентрации HCl и переменной концентрации хлоридов аммония, калия, кальция и магния.

Результаты зависимости степени извлечения ионов меди (II) в системе БДАМ – СК – HCl – H_2O от используемого хлорида – высаливателя представлены на рис. 2.

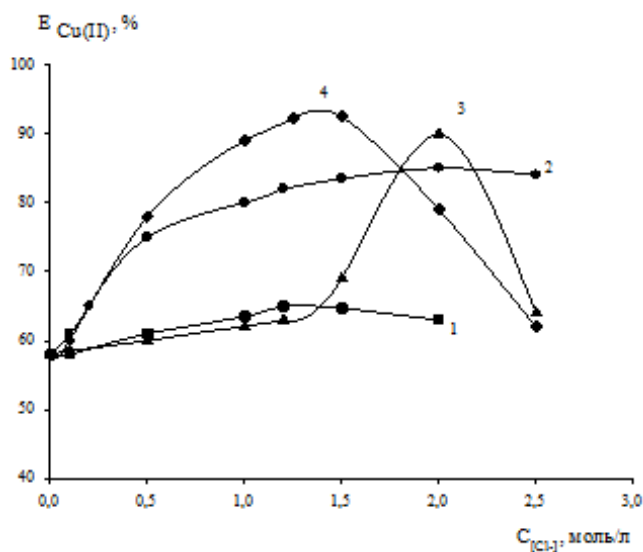


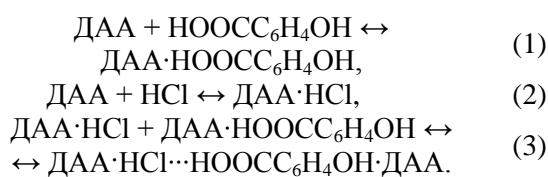
Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) от концентрации хлорид-ионов в системе БДАМ – СК – HCl – XY – H_2O . 1 – NH_4Cl , 2 – KCl, 3 – $CaCl_2$, 4 – $MgCl_2$ ($n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $C_{Cu(II)} = 0,01$ моль/л, $C_{HCl} = 4,0$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Извлечение ионов меди (II) составляет 65,0 % (NH₄Cl) и 85,0 % (KCl) при концентрации неорганической соли, равной 1,2 и 2,0 моль/л соответственно. Как следует из рис. 2, введение хлоридов кальция и магния значительно повышает экстракцию меди (II) – до 90,0 % в случае CaCl₂ и до 92,5 % в присутствии MgCl₂ при их концентрации 2,0 и 1,5 моль/л, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации последних выделяются обильные осадки, что приводит к резкому уменьшению E_{Cu(II)}, %.

В системе с о-сульфобензойной кислотой в присутствии БДАМ или ГДАМ введение KCl до 0,4 моль/л практически не влияет на извлечение, что, вероятно, связано с механизмом и составом извлекаемого комплекса. Введение в расслаивающуюся систему хлорида кальция или магния менее 0,1 моль/л повышает извлечение элемента до 75–78 %. Дальнейшее увеличение концентрации соли (CaCl₂ и MgCl₂) до 0,5–0,8 моль/л приводит к образованию осадков, по-видимому, вследствие образования нерастворимых солей с оСБК.

Как следует из рисунков, кривые извлечения ионов марганца (II) и меди (II) имеют одинаковую закономерность, что свидетельствует об одинаковом механизме их экстракции.

В системе ДАА – СК – H₂O в присутствии HCl при нагревании в водной фазе устанавливается кислотно-основное равновесие согласно уравнениям



Две соли ДАА, образуя более сложное соединение ДАА·НСл·НООСС₆Н₄ОН·ДАА (3), выделяются в самостоятельную органическую «мик-

рофазу», которая и служит экстрагентом макроколичеств хлоридных комплексных анионов металлов.

Представляло интерес исследование экстракции макроколичеств ионов Mn (II) и Cu (II) из тиоцианатных растворов поскольку известно, что в расслаивающихся системах, содержащих ДАМ (ДАА) – БК – H₂SO₄ – H₂O и тиоцианат-ионы экстрагируются макроколичества ионов Co (II), Zn (II), Cd (II), Sn (II), Hg (II) и микроколичества Fe (III), Mo (VI) и Ti (IV) [8].

Извлечение из тиоцианатных растворов во многом аналогично экстракции металлгалогенидных комплексов. Однако природа извлекающихся комплексов и свойства тиоциановодородной кислоты определяют ряд важных особенностей. Во-первых, при прочих равных условиях, тиоцианатные комплексы экстрагируются лучше галогенидных, поскольку устойчивее последних [9]. Во-вторых, значение имеет и тот факт, что металлтиоцианатные комплексы крупнее галогенидных, поэтому сильнее нарушают структуру воды, что и определяет их повышенную тенденцию к переходу в органическую фазу [9].

Третья особенность заключается в нивелировании влияния длины цепи алкильного радикала у центрального углеродного атома молекулы ДАА на степень извлечения комплексов [3].

Кроме того, тиоцианат-ионы имеют высокую степень нуклеофильности (H_{SCN}⁻ = 1,0), благодаря чему экстрагируются вторая, третья и четвертая молекулы кислоты по реакции присоединения к однокислотной соли. Поэтому при высоких концентрациях тиоцианат-ионов, образующаяся тиоциановодородная кислота будут конкурировать с комплексными металлокислотами в реакциях образования ионных ассоциатов с диантипирилалканами [9].

В связи с этим состав экстрагируемых соединений будет зависеть от относительной устойчивости связей $Me^{z+} - L$, $Me^{z+} - SCN^-$, $L - H^+$.

Наконец, сложная природа тиоцианат-иона как комплексообразующего амбидентатного лиганда обеспечивает еще одну особенность экстракции его комплексов: тиоцианат-ион может присоединяться к центральному атому металла через атом азота или через атом серы в зависимости от природы иона металла и условий комплексообразования [9]. При этом расслаивающаяся система образуется при нагревании, а при охлаждении ОФ твердеет, т.е. извлечение компонентов происходит в расплав.

Все вышеизложенные свойства тиоцианат-ионов расширяют возможности экстрагирования как макроколичеств большого числа неорганических катионов, так и возможности концентрирования микропримесей химических элементов.

Распределение $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль ионов Mn (II) изучалось в расслаивающихся системах ДАА – СК – NH_4SCN – неорганическая кислота – вода в зависимости от концентрации неорганической кислоты (HCl , H_2SO_4) и постоянной концентрации $0,25$ моль/л NH_4SCN . В качестве ДАА применяли ДАМ и его гомологи (БДАМ, ГДАМ). Кривые распределения марганца (II) приведены на рис. 3.

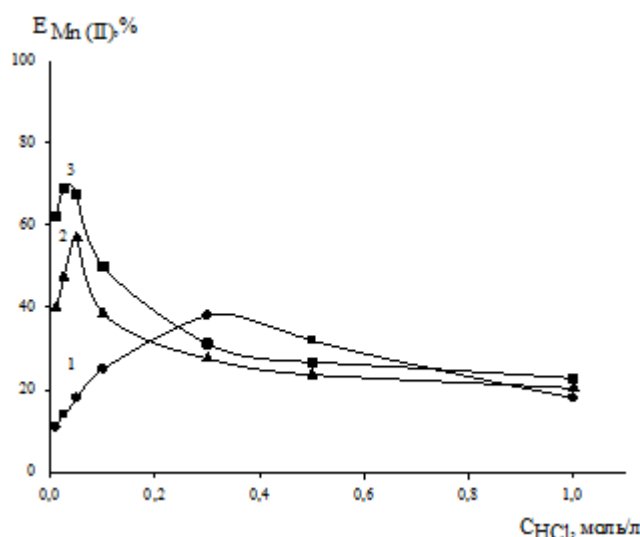
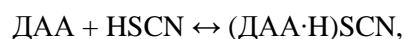


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов Mn (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – NH_4SCN – HCl – H_2O . 1 – ПДАМ, 2 – ИБДАМ, 3 – ГДАМ ($n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $C_{SCN^-} = 0,25$ моль/л, $C_{Mn} = 0,01$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл)

Можно отметить, что кривые распределения имеют четко выраженный максимум. При этом марганец максимально извлекается ГДАМ на 69,0 и 66,0 % из растворов $0,025$ моль/л HCl или H_2SO_4 соответственно.

Дальнейшее увеличение кислотности среды приводит к снижению экстрагируемости ионов металла, что, по-видимому, связано с механизмом и составом извлекаемых комплексов, а по-

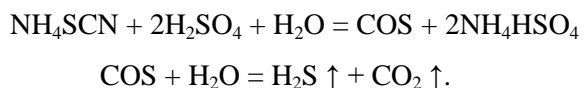
вышение кислотности среды способствует превращению реагента в протонированную форму по реакции



которая экстрагирует металлгалогенидные или тиоцианатные комплексные анионы [4, 9].

Кроме того, высокие концентрации неорганической кислоты, например H_2SO_4 , являются

причиной окисления тиоцианат-ионов по реакции



В то же время при концентрации ионов водорода $< 0,05$ моль/л нарушаются условия расслаивания системы для реагента ДАМ и его низших гомологов.

Замена ДАМ его алкильными гомологами способствует повышению степени извлечения марганца (II). Казалось бы, такой факт не противоречит литературным данным [10] о нивелировании свойств алкильных гомологов ДАМ при экстракции комплексов типа металлтиоцианатных ионных ассоциатов. Однако, с другой стороны, с увеличением длины цепи алкильного радикала у центрального углеродного атома в молекуле реагента максимум извлечения смещается в слабокислую или близкую к нейтральной область, что и дает возможность предположить другой механизм комплексообразования и экстракции комплексов марганца (II).

Изучение распределения ионов марганца (II) в системе с бензойной кислотой проводилось с применением ДАМ и ГДАМ, а в качестве неорганических кислот – HCl и H₂SO₄.

Полученные зависимости экстрагируемости Mn (II) от кислотности среды и природы реагента показали, что замена СК на БК не повышает степень извлечения марганца (II), а, наоборот, его экстракция уменьшается как в присутствии ДАМ, так и его гомологов. Существенного отличия кривых распределения Mn (II) в зависимости от концентрации HCl или H₂SO₄ также не наблюдается. При этом соблюдается одна закономерность: максимальное извлечение ионов марганца (II) в расслаивающихся системах с БК и СК смещается в слабокислую или нейтральную

область. Такая закономерность сохраняется для ДАМ и его гомологов.

Для всех реагентов извлечение Mn (II) в присутствии СК предпочтительнее по сравнению с бензойной кислотой. Эта разница (20%) особенно проявляется для алкильного гомолога ДАМ – гексилдиантипирилметана.

Анализируя приведенные данные о распределении ионов марганца (II) в системах с салициловой и бензойной кислотой и результаты, полученные в расслаивающейся системе с пФСК, следует отметить, что последние данные находятся в корреляции с вышеприведенными. Марганец (II) по-прежнему максимально извлекается ГДАМ в присутствии хлороводородной или серной кислот при их концентрации 0,025 моль/л – 60,0 и 56,0 % соответственно. То есть данные о степени извлечения Mn (II) из систем с салициловой кислотой близки к результатам, полученным в системе с пФСК. Если сравнить значения r_K (СК) и r_K (пФСК), то согласно полученным данным органические кислоты по эффективности извлечения ионов Mn(II) из тиоцианатных растворов расположены в следующий ряд: БК < пФСК < СК.

Влияние концентрации тиоцианат-ионов на полноту распределения Mn (II) ГДАМ изучено при оптимальном значении концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,025 моль/л. Такое содержание хлороводородной кислоты является достаточным для образования устойчивого жидкого двухфазного равновесия и необходимого объема органической фазы. Концентрации реагента, органической кислоты, ионов металла оставались постоянными.

Кривые распределения ионов металла в присутствии пФСК и БК близки по характеру распределения из растворов с СК. Однако по значе-

ниям $D(\text{Mn})$ кислоты расположены в той же последовательности $\text{СК} > \text{пФСК} > \text{БК}$, что и в случае $0,25$ моль/л NH_4SCN .

Нужно отметить, что для полноты извлечения ионов марганца (II) необходим избыток NH_4SCN при сравнительно малой концентрации ионов водорода, что предполагает экстракцию комплексов внедрения. Можно сделать вывод, что оптимальным содержанием SCN^- ионов в системе, обеспечивающим максимальную экстраги-

руемость ионов марганца, является концентрация $0,75\text{-}1,0$ моль/л (рис. 4).

Ранее было показано [11], что применение смеси экстрагентов нередко повышает коэффициент распределения ионов металла вплоть до его количественного извлечения. Так, магний образует с 8-оксихинолином и *n*-бутиламином соединение более сложного состава $\text{Mg}(\text{Ox})_2(\text{Bu})_2$, которое легко экстрагируется в отличие от соединения $\text{Mg}(\text{Ox})_2$ или $\text{Mg}(\text{Bu})_2$ [12].

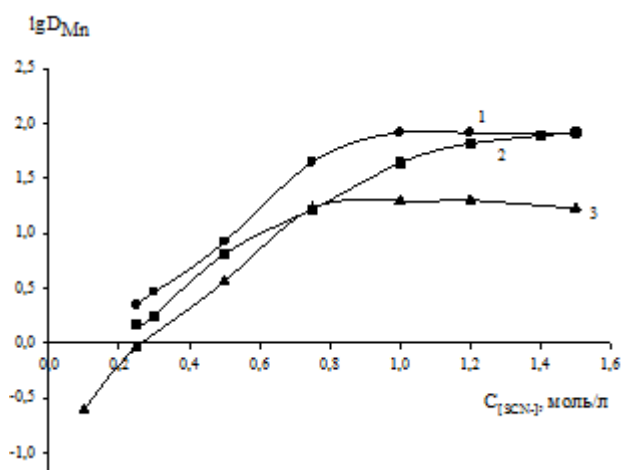


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения ионов Mn (II) от концентрации тиоцианат-ионов в системе ГДАМ – ОК – HCl – NH_4SCN – H_2O :
1 – СК, 2 – пФСК, 3 – БК
($n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{ОК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{Mn}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 0,025$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

В качестве второго экстрагента чаще всего применяют нейтральные монодентатные соединения. Такие экстрагенты обладают высокой донорной способностью, легко внедряются во внутреннюю координационную сферу металлокомплексообразователя. К ним относят трибутилфосфат (ТБФ), триизобутилфосфат (ТиБФ), ароматические и простые амины, пиридин. Увеличение экстракции таких смешанных комплексов обусловлено вытеснением молекул воды, которые занимают одно координационное место (и более) во внутренней сфере центрального атома. Явление синергизма характерно и для смесей,

содержащих основные и нейтральные экстрагенты [12].

Можно предположить, что экстракция ионов марганца в расслаивающихся системах с диантипирилалканами увеличивается, если вводить, например, активные добавки типа ТБФ.

С этой целью изучены системы, содержащие ГДАМ, тиоцианат-ионы ($0,25$ моль/л), салициловую и хлороводородную кислоты. В расслаивающуюся систему кроме вышеперечисленных компонентов вводились ТБФ, ТиБФ, триэтилбензиламмоний хлористый, тетраметиламмоний йо-

дистый или тетраметиламмоний хлористый в различных концентрациях.

В отсутствие добавок в системе с концентрацией хлороводородной кислоты $C_{\text{HCl}} = 0,025$ моль/л в объеме 20 мл извлечение марганца (II) составляет 68,9 %. Введение активных добавок (Y) в отношениях к реагенту (L): L : Y = 1 : 1, L : Y = 1 : 2, практически не влияет на извлечение Mn (II). При этом происходило образование нижней фазы, характерной для расслаивающейся системы ГДАМ – СК – HCl (0,025 моль/л) – NH₄SCN (0,25 моль/л) – H₂O, а введенные добавки оставались на поверхности водной фазы в неизменном виде. Результаты титрования нижней фазы показали, что извлечение Mn(II) осталось без изменения – 67,9–69,2 %.

Установление состава извлекающихся комплексных соединений, с одной стороны, помогает определить механизм экстракционных процессов, уточнить роль ОК, а с другой – прогно-

зировать оптимальные условия для извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов.

Соотношение компонентов в экстрагируемых комплексах из растворов HCl определяли по методу насыщения, изомолярных серий, логарифмическому методу $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{ДАА}}$, $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$, $\lg D_{\text{Me}} - \lg C_{\text{SCN}^-}$ и химическим анализом насыщенного ионом металла экстракта.

Отношение $\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^-$ в составе извлекаемого комплекса устанавливали логарифмическим методом (рис. 5). Величины тангенса угла наклона билигарифмической зависимости в координатах $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$ оказались равными: БДАМ – 3,6, ГДАМ – 3,7.

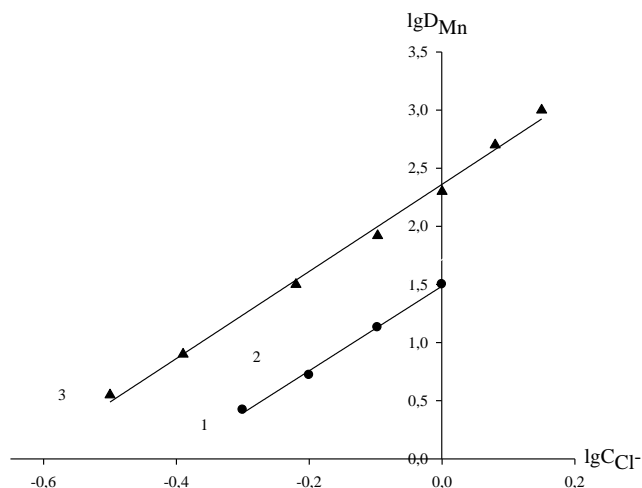


Рис. 5. Билигарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов марганца (II) от концентрации хлорид-ионов в системе ДАА – СК – H₂SO₄ – MgCl₂ – H₂O

($n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,0$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл); 1 – БДАМ, 2 – ГДАМ

Уравнения, полученные методом наименьших квадратов, имеют следующий вид:

$$\lg D_{\text{Mn}} = 3,631 \lg C_{\text{Cl}^-} + 1,48 \quad (R^2 = 0,9965) \text{ (БДАМ)},$$

$$\lg D_{\text{Mn}} = 3,741 \lg C_{\text{Cl}^-} + 2,36 \quad (R^2 = 0,9955) \text{ (ГДАМ)}.$$

Приведенные данные позволяют считать, что соотношение $\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:4$.

Полученные результаты химического анализа экстракта на все составляющие компоненты представлены в табл. 1. Исследования проводили в условиях полного насыщения реагента ионами марганца (II).

Полученные результаты (рис. 5) и данные химического анализа экстракта на все компоненты свидетельствуют о том, что их соотношение в комплексе близко $L:H^+:Mn^{2+}:Cl^-:СК = 3:2:1:4:1$,

т.е. образуется комплекс состава $(LH)_2[MnCl_4] \cdot LCK$. При этом необходимо еще раз отметить, что комплекс в жидкой фазе сольватирован салицилатом диантипирилалканя, в противном случае он выделяется в осадок в виде $(LH)_2[MnCl_4]$.

Таблица 1

Химический анализ насыщенного по металлу экстракта

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте $\cdot 10^{-4}$, моль	Соотношение
Mn ²⁺	0,8	L:H ⁺ :Mn ²⁺ :Cl ⁻ :СК = 3:2:1:4:1 (LH) ₂ [MnCl ₄]·LCK
L	3,4	
H ⁺	2,3	
Cl ⁻	3,7	
СК	0,9	

Роль салициловой кислоты в процессах комплексообразования в расслаивающихся системах без органического растворителя исследована на примере извлечения марганца (II) в системе БДАМ – СК – MgCl₂ – HCl – H₂O.

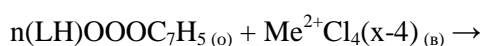
Как показали результаты, изменение содержания СК > 0,06 моль/л не влияет на количественное извлечение марганца в органическую фазу. Салициловая кислота до ее концентрации 0,06 моль/л необходима для расслоения системы БДАМ – СК – HCl – H₂O и образования ОФ, извлекающей комплексы ионов металлов, а дальнейшее её увеличение не влияет на процесс извлечения Mn (II). Без СК расслоение отсутствует вследствие гетерогенности системы.

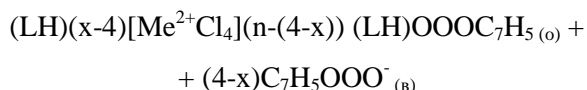
Таким образом, в растворе СК при нагревании образует с органическим основанием соль по принципу кислотно-основного взаимодействия. Эта соль (уравнение 1) ограниченно растворима в воде, поэтому выделяется в отдельную органическую фазу.

Известно [4], что ацидокомплексы металлов с ДАМ или его гомологами мало растворимы в воде и выделяются в осадок. В нашем случае при избытке реагента и небольших количествах ионов металла в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, комплексы растворяются в фазе, образованной салицилатной солью реагента (L·H)OOC₆H₄OH.

При повышении концентрации ионов металла и соответственно концентрации образующегося комплексного соединения, органическая фаза переходит из жидкого малоподвижного состояния в кристаллическое, т.е. в хлоридный ацидокомплекс марганца (II), в котором катионная часть представлена протонированной формой реагента, например ГДАМ.

Отсюда можно предположить, что при комплексообразовании реагента с ионом металла часть химического соединения между ДАА и СК разрушается:

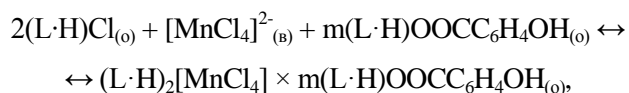
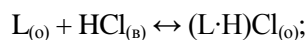
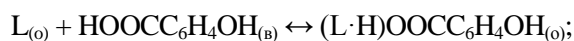




и происходит выделение салицилат-ионов в раствор. Если их количество в растворе будет превышать растворимость салициловой кислоты в воде, то она будет кристаллизоваться в водном растворе.

По-видимому, роль СК в процессах комплексообразования заключается в образовании соли с органическим основанием, которая ответственна за образование ОФ и дополнительно проявляет сольватирующее действие по отношению к извлекаемым комплексам ионов металлов.

Можно предположить, что при комплексообразовании протекают следующие процессы:



где $m \geq 1$.

Аналогичную роль в расслаивающихся системах без органического растворителя с участием ДАМ и его алкильных гомологов играет ПФСК.

Проведенными исследованиями установлено, что салициловая кислота и ПФСК в состав извлекаемого комплекса марганца (II) не входят и выполняют роль фазообразователя. При насыщении реагента (L) ионом металла в присутствии HCl, СК или ПФСК выделяются в водную фазу, а комплекс марганца $(LH)_2[MnCl_4]$ переходит в твердую фазу. В связи с этим можно предположить, что комплекс сольватируется в «микрофазе» солью салицилата реагента (*n*-фенолсульфата).

В отличие от СК или ПФСК, БК входит в состав комплекса. Данные химического анализа экстракта, полученного в системе ГДАМ – БК –

HCl (0,5 моль/л) – вода, на все компоненты показали, что их соотношение в комплексе близко ГДАМ:БК:Mn²⁺:Cl⁻ = 3:3:1:1, т.е. образуется комплекс состава $[Mn(BK)_2ГДАМ] \cdot ГДАМ \cdot БК \cdot HCl$.

Состав экстрагирующегося комплексного соединения Mn (II) исследован также в расслаивающейся системе ГДАМ – ОК – NH₄SCN – HCl – вода при отношении ГДАМ:ОК, равном 1:1, общем объеме водного раствора 20 мл и концентрации HCl 0,025 моль/л.

Отношение L:Mn²⁺ в извлекаемом комплексном соединении в системе ГДАМ – БК – NH₄SCN – HCl – вода установлено методом насыщения. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что отношение L:Mn²⁺ в комплексе близко к 2:1. Такое же отношение подтверждено билогарифмической зависимостью $lgD_{Mn} - lgC_{ГДАМ}$:

$$lgD_{Mn} = 1,811lgC_{ГДАМ} + 3,42 \quad (R^2 = 0,9991).$$

Отношение Mn²⁺:SCN⁻ в составе извлекаемого комплекса устанавливали также логарифмическим методом. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости в координатах $lgD_{Mn} - lgC_{SCN^-}$ равен двум.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в органическую фазу извлекается комплекс с мольным отношением компонентов L:Mn²⁺:SCN⁻, равным 2:1:2.

Данные, полученные в системах с салициловой и *n*-фенолсульфокислотой коррелируют с данными для системы с бензойной кислотой:

$$lgD_{Mn} = 1,831lgC_{ГДАМ} + 3,48$$

($R^2 = 0,9931$) – для системы с салициловой кислотой;

$$lgD_{Mn} = 1,921lgC_{ГДАМ} + 3,74$$

($R^2 = 0,9517$) – для системы с парафенолсульфокислотой.

Учитывая, что реагент в извлекаемом комплексном соединении находится в нейтральной форме, можно предложить следующий состав извлекаемого соединения: $[LMn(SCN)_2] \cdot L \cdot OK$ (L·OK – соль основания с органической кислотой).

Для установления состава извлекаемого комплексного соединения меди (I) были выбраны оптимальные условия извлечения. Исследования проводили в системе ДАА – СК – HCl – H₂O при минимальной концентрации хлороводородной кислоты, равной 0,75 моль/л, которая обеспечи-

вает в системе количественное извлечение ионов меди (I).

Для установления формы иона меди (I) в экстрагируемом комплексе была построена изотерма экстракции в системе с БДАМ при оптимальных условиях. Для этого пользовались методом насыщения: реагент насыщали ионом металла и параллельно проводили анализ холостого опыта (рис. 6).

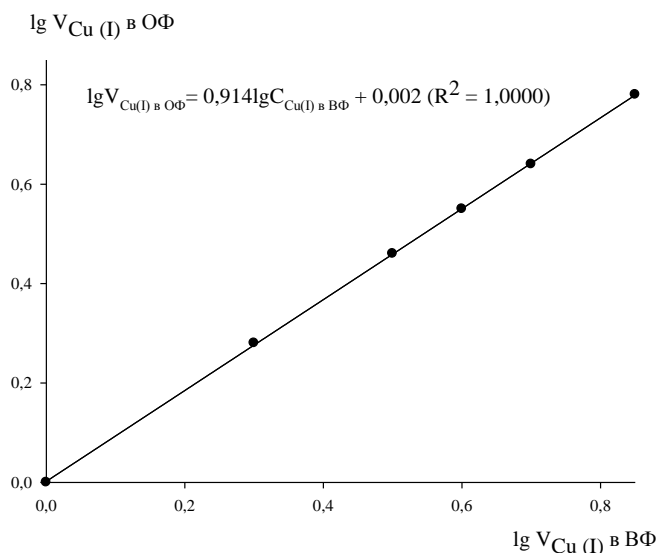


Рис. 6. Изотерма экстракции комплексного соединения меди (I) в системе БДАМ – СК – HCl – H₂O (n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025 моль, C_{HCl} = 0,75 моль/л, V_{общ} = 20 мл)

Величина тангенса полученной прямой (tgα = 1,0) (рис. 6) позволяет сделать вывод о том, что медь (I) в комплексном соединении находится в мономерной форме.

Полученные данные подтверждены билогарифмическими зависимостями коэффициента распределения иона меди (I) от концентрации реагента.

Значения тангенсов углов наклона прямых составили для Cu (I) с ДАМ – 1,4, ПДАМ – 1,2, БДАМ – 1,2. Полные уравнения зависимости ниже:

$$\lg D_{Cu} = 1,371 \lg C_{ДАМ} + 2,53 (R^2 = 0,9989),$$

$$\lg D_{Cu} = 1,231 \lg C_{БДАМ} + 2,37 (R^2 = 0,9992)$$

свидетельствуют о том, что соотношение L:Cu = 1:1.

Другая билогарифмическая зависимость $\lg D_{Cu(I)} - \lg C_{Cl^-}$, выполненная в системе ДАА – СК – H₂SO₄ – KCl – H₂O (n_{ДАА} = n_{СК} = 0,0025 моль, C_{H₂SO₄} = 0,375 моль/л, V_{ВФ} = 20 мл), показала, что соотношение ионов металла и хлорид-ионов близко к Cu (I):Cl = 1:2:

$$\lg D_{Cu} = 1,611 \lg C_{Cl} + 3,14 (R^2 = 0,9913, \text{ГДАМ}),$$

$$\lg D_{Cu} = 1,681 \lg C_{Cl} + 3,16 (R^2 = 0,9879, \text{БДАМ}),$$

$\lg D_{Cu} = 2,211 \lg C_{Cl} + 3,63$ ($R^2 = 0,9847$, ДАМ),

Полученные соотношения между компонентами в комплексном соединении подтверждены

химическим анализом насыщенного ионом металла экстракта. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химический анализ насыщенного по металлу экстракта

Определяемый компонент	Содержание компонентов в экстракте $n \cdot 10^{-4}$, моль	Соотношение
Cu^+	7,2	$L:H^+:Cu^+:Cl^-:CK = 2:1:1:2:1$ (LH)[CuCl ₂] \cdot LCK
L	14,1	
H^+	6,9	
Cl^-	13,0	
СК	7,0	

Приведенные данные и полученные соотношения $L:H^+:Cu^+:Cl^-:CK = 2:1:1:2:1$ позволяют выразить состав извлекаемого комплекса Cu (I) следующей формулой: (LH)[CuCl₂] \cdot LCK.

Проведенные исследования водных расслаивающихся систем позволили разработать методики выделения и определения ионов металлов в различных объектах.

Экстракционно-комплексометрическое определение ионов марганца (II) в расслаивающейся системе

ГДАМ – СК – HCl – NH₄SCN – H₂O

Наиболее эффективное и полное извлечение ионов марганца (II) наблюдается в расслаивающейся системе без органического растворителя ГДАМ – СК – NH₄SCN – HCl – вода из растворов 0,025–0,3 моль/л хлороводородной кислоты в присутствии 0,75 моль/л тиоцианат-ионов. Данные условия использованы для разработки экстракционно-комплексометрического определения макроколичеств ионов марганца (II) в модельных растворах.

Методика определения. В градуированную пробирку с притертой пробкой вносят 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, анализируемый раствор, содержащий

3-70 мг марганца (II). Вводят хлороводородную кислоту для создания кислотности среды в системе 0,05 моль/л, 7,5 мл 2 моль/л раствора тиоцианата аммония, добавляют дистиллированную воду до общего объема 20 мл и нагревают при 343–353 К на водяной бане в течение 15 мин., периодически встряхивая.

После расслаивания органическую фазу количественно отделяют, а к водной фазе снова добавляют 0,590 г гексилдиантипирилметана, 0,173 г салициловой кислоты, нагревают при 343–353 К на водяной бане в течение 10 мин., периодически встряхивая, после полного разделения фаз выделившуюся органическую фазу объединяют с первой.

Полученную органическую фазу растворяют в 10 мл изопропилового спирта, количественно переносят в колбу для титрования, приливают 50 мл дистиллированной воды, 10–12 мл 0,025 моль/л раствора ЭДТА, нейтрализуют избыток кислоты 1 моль/л раствором KOH, вносят 2 г хлорида гидроксиламина, 5–7 мл аммиачного буферного раствора с pH 8–10 и оттитровывают избыток ЭДТА титрованным раствором 0,025 моль/л MgSO₄ в присутствии индикатора эриохрома черного ET-00.

Результаты определения ионов марганца (II) в искусственных смесях представлены в табл. 3.

Как следует из таблицы, экстракционно-комплексометрическое определение ионов марганца (II) можно проводить в присутствии хлоридов хрома (III) и олова (II), сульфата никеля и нитрата церия (III) в количествах, не превышающих мольное отношение $Me : Mn = 1,5:1$, также допустимо содержание сульфатов алюминия и скандия (II) при соотношении $Me : Mn$, равном 0,25:1 и 0,125:1 соответственно. Относительное стандартное отклонение Sr и относительная ошибка при определении 11,9 мг Mn (II) не превышают 0,05 и 4,2 % соответственно.

Мешают определению ионов Mn (II) кадмий (II), кобальт (II), цинк и ртуть, которые экстрагируются в указанных условиях. Для устранения их влияния проводят предварительное извлечение мешающих ионов металлов ДАМ (0,8 г), поскольку в вышеприведенных условиях марганец (II) практически остается в водной фазе.

Определению ионов марганца (II) мешают двукратные мольные избытки циркония, галлия и таллия (III).

Разработанная методика позволяет определять макроколичества марганца (II) в различных объектах, не требует сложной пробоподготовки, продолжительного нагревания, дорогостоящего аппаратного обеспечения и больших экономических затрат.

Разделение и определение ионов марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в расслаивающейся системе с ДАА и СК

Поскольку в системе ДАА – СК – H_2O из хлоридных растворов марганец (II) и медь (I) экстрагируются более чем на 99 % в присутствии

БДАМ или ГДАМ, то возникает возможность их разделения и определения при совместном присутствии в растворе.

Количественное извлечение меди (I) происходит в широком интервале концентрации HCl (0,5–4,0 моль/л). Полное извлечение марганца достигается из растворов 4 моль/л HCl при дополнительном введении хлорида магния до концентрации 0,75 моль/л.

Методика определения. В градуированную пробирку с притертой пробкой вносят 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, анализируемый раствор, содержащий ионы марганца (II) и меди (I). Вводят хлороводородную кислоту для создания кислотности среды в системе 0,25–0,5 моль/л, добавляют дистиллированную воду до общего объема 15 мл и нагревают при 343–353 К на водяной бане в течение 15 мин, периодически встряхивая.

После отстаивания и расслаивания органическую фазу количественно переносят в коническую колбу на 250 мл и определяют содержание меди (I) комплексометрически по вышеописанному методу.

После определения меди (I) к оставшейся водной фазе вновь добавляют 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают кислотность по HCl, равную 4,0 моль/л, добавляют навеску хлорида магния до его концентрации 0,75 моль/л и разбавляют водой до общего объема 20 мл. Полученную смесь нагревают при 343–353 К на водяной бане в течение 10 мин, периодически встряхивая. После полного разделения фаз в экстракте определяют ионы марганца (II) комплексометрически по вышеописанной методике.

Результаты анализов представлены в табл. 4.

Определение 11,9 мг марганца (II) в присутствии посторонних солей металлов ($p = 0,95$; $n = 3$)

Основа	Введено основы в пересчете на ион металла, мг	Допустимое отношение $Me:Mn$, моль/л	Найдено Mn (II), мг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	S_r	Относительная ошибка, %
$CrCl_3$	5,2	0,5 : 1	11,5	0,6	0,0353	-3,4
$CrCl_3$	10,4	1 : 1	11,4	0,1	0,0088	-4,2
$CrCl_3$	15,6	1,5 : 1	11,5	0,4	0,0268	-3,4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	6,0	0,5 : 1	12,1	0,6	0,0379	+1,7
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	12,0	1 : 1	12,0	0,3	0,0167	+0,8
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	18,0	1,5 : 1	12,3	0,6	0,0330	+3,4
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	5,6	0,25 : 1	11,9	0,2	0,0133	0,0
$Sc_2(SO_4)_3$	3,4	0,125 : 1	11,5	0,7	0,0480	-3,4
$Ce(NO_3)_3$	13,4	0,5 : 1	11,6	0,4	0,0259	-2,5
$Ce(NO_3)_3$	26,8	1 : 1	11,8	0,6	0,0402	-0,8
$Ce(NO_3)_3$	40,2	1,5 : 1	11,5	0,6	0,0412	-3,4
$SnCl_2$	9,6	0,5 : 1	11,5	0,8	0,0543	-3,4
$SnCl_2$	19,2	1 : 1	11,7	0,8	0,0502	-1,7
$SnCl_2$	28,8	1,5 : 1	11,6	0,4	0,0228	-2,5

Извлечение марганца (II) и меди (I) при их совместном присутствии в растворе
(моль/л: C_{ГДАМ} = C_{СК} = 0,125, C_{MgCl₂} = 0,75, C (HCl) = 4,0)

Введено Cu (I), мг	Найдено Cu (I), мг	Относит. ошибка Cu (I), %	Введено Mn (II), мг	Найдено Mn (II), мг	Относит. ошибка Mn (II), %
6,35	6,30	-0,8	5,49	5,40	-1,7
19,05	19,20	0,8	16,47	16,52	0,3
25,40	25,00	-1,6	21,96	22,00	0,2
31,75	31,85	0,3	27,45	27,30	0,5

Экстракционно-фотометрическое определение ионов марганца (II) с формальдоксимом после экстракции в расслаивающейся системе ГДАМ – СК – HCl – NH₄SCN – H₂O

Методика определения. В градуированную пробирку вносят исследуемый раствор, содержащий 20–108 мкг марганца (II) и элементов основы в пересчете на металл от 2,7 до 18,2 мг, вводят 1,180 г гексилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты и 7,5 мл 2 моль/л раствора тиоцианата аммония. Создают концентрацию HCl 0,05 моль/л, доводят общий объем водной фазы дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 20 мин., периодически встряхивая. После разделения фаз экстракт растворяют в 10 мл изопропилового спирта, добавляют 3 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия до необходимого значения pH 8–10, раствор формальдоксима с концентрацией равной $9,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л (к 1 мл 40 %-ного раствора формалина прибавляют 2 г солянокислого гидроксиламина и 50 мл воды), доводят до общего объема 15 мл изопропиловым спиртом и тщательно перемешивают. Полученный раствор при этом окрашивается в красно-коричневый цвет. Через 5 мин. его переносят в кювету $l = 1,0$ см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 455$ нм на фоне экстракта контрольного опыта. Содержание

марганца в пробе находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. График линеен в интервале 20–108 мкг марганца (II), $\varepsilon = 6,5 \cdot 10^3$. Результаты анализа представлены в табл. 5.

Предлагаемый способ обладает быстротой и простотой выполнения, высокой избирательностью и чувствительностью. Большинство ионов металлов не мешают определению, так как в оптимальных условиях комплексообразования марганца (II) либо не экстрагируются, либо образуют неокрашенные комплексы. К ним относятся щелочные и щелочноземельные металлы, цинк (II), кадмий (II), алюминий (III), хром (III), галлий, которые не мешают проведению определения Mn (II) в количествах, не превышающих содержание марганца (II) в 100 раз. Максимальное влияние на определение марганца (II) оказывают более чем 10-кратные избытки никеля (II), кобальта (II) и меди (II) из-за собственной окраски этих ионов, а также ванадия (V) вследствие красной окраски с реагентом.

Экстракционно-фотометрическое определение ионов меди (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой после экстракции в расслаивающейся системе БДАМ – СК – HCl – H₂O

Методика определения. В градуированную пробирку вносят слабокислый раствор, содержащий 0,025–2,0 мкг меди (I), 1,110 г бутилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают концентрацию HCl 0,5 моль/л, доводят общий объем водной системы дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 15–20 мин, периодически встряхивая.

Для определения в органической фазе содержания ионов меди (I), после полного расслаивания и отстаивания проводили ее реэкстракцию. Для этого органическую фазу растворяли в 10 мл хлороформа, количественно переносили в делительную воронку, добавляли 10 мл дистиллированной воды и реэкстрагировали медь (I) 5 мл универсального буферного раствора с pH 6 в присутствии 5 мл 10 % раствора гидрохлорида гидросиламина и 2 мл 0,1 % 2,2-бицинхониновой кислоты в 2 %-ном растворе КОН в течение 5–10 мин. После отстаивания и полного разделения фаз органическую фазу отделяли, а реэкстракт количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, доводили дистиллированной водой до метки и перемешивали. 2,2-Бицинхониновая кислота образует с ионами меди (I) при pH 4–12 устойчивый краснофиолетовый комплекс. Оптическую плотность раствора измеряли на «Unico-1200» при длине волны $\lambda = 540$ нм и толщине кюветы $l = 3,0$ см на фоне экстракта контрольного опыта. Содержание меди (I) находят по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. График линеен в интервале 0,025–2,0 мкг меди (I), $\varepsilon = 2,7 \cdot 10^5$.

Определение ионов меди (I)

в модельных растворах и природных объектах

В градуированную пробирку помещают слабокислый раствор, содержащий 0,025–2,0 мкг меди (I) и основу в пересчете на ион металла 61,8–95,9 мг, либо пробу исследуемой природ-

ной или минеральной воды с количеством меди не менее 0,025 мкг, добавляют 1,110 г бутилдиантипирилметана, 0,345 г салициловой кислоты, создают концентрацию HCl 0,5 моль/л, доводят общий объем водной фазы дистиллированной водой до 20 мл и нагревают до 353 К на водяной бане 15–20 мин., периодически встряхивая. После полного разделения фаз экстракт растворяют в 10 мл хлороформа и дальнейшее определение меди проводят фотометрически с 2,2-бицинхониновой кислотой по вышеописанной методике. Содержание Cu (I) в пробах находят по градуировочному графику. Результаты анализа представлены в табл. 6 и 7.

Предлагаемый способ отличается простотой, высокой избирательностью и селективностью. Определение меди можно осуществлять в присутствии 1000-кратных избытков олова (II), никеля, кадмия, 900-кратных количеств магния, бериллия, алюминия, 800- и 300-кратных количеств цинка и свинца соответственно.

Заключение

Рассмотрены результаты экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) в водных расслаивающихся системах, содержащих диантипирилалканы, органические и неорганические кислоты и различные комплексообразующие добавки. Водные системы с расслаиванием просты в исполнении, доступны по применяемым реагентам, безопасны для человека и окружающей среды из-за отсутствия токсичных и пожароопасных органических растворителей. Могут применяться для группового концентрирования микропримесей элементов.

Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов Mn^{2+} с формальдоксимом в модельных растворах

($n_{ГДАМ} = n_{СК} = 0,0025$ моль, $C_{SCN^-} = 0,75$ моль/л, $C_{HCl} = 0,05$ моль/л, $V_{общ} = 20$ мл, $V_{ф.р.} = 15$ мл, $C_{CH_2NOH} = 9,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $n = 5$, $p = 0,95$)

Исследуемая основа	Количество металла-основы, мг	Введено Mn, мкг	Найдено Mn (\bar{x}), мкг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	S_r	Относительная ошибка, $D, \% = \frac{x_i - x_0}{x_0} \cdot 100$
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	2,7	59,7	58,2	0,7	0,0093	- 2,5
	2,7	29,8	30,1	0,3	0,0078	1,0
$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$	12,1	59,7	60,2	0,2	0,0030	0,8
	18,2	44,8	45,4	0,3	0,0057	1,3
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	5,2	59,7	61,2	0,3	0,0035	2,5
	7,8	29,8	30,0	0,2	0,0053	0,7
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	6,5	59,7	61,8	0,1	0,0014	3,5
	13,0	22,8	22,6	0,2	0,0058	- 0,9
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2,4	59,7	58,0	0,8	0,0108	- 2,8
	4,8	29,8	28,9	0,2	0,0052	- 3,0
$Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	6,8	59,7	58,1	0,7	0,0096	- 2,7
	10,2	29,8	30,3	0,4	0,0095	1,7

$V_{ф.р.}$ – объем фотометрируемого раствора.

Таблица 6

**Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов Cu (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой
в природной или минеральной воде**

(n_{БДАМ} = n_{СК} = 0,0025 моль, C_{HCl} = 0,5 моль/л, V_{общ} = 20 мл, V_{фр} = 25 мл, n = 5, p = 0,95)

Исследуемый объект	Найдено Cu (I), мг/мл
Вода минеральная «Усть-Качкинская»	< 0,025
Водопроводная вода г. Чусовой	< 0,100
Водопроводная вода р. Кама (участок ООО «КамКабель»)	0,170 ± 0,05
Водопроводная вода р. Сылва (г. Кунгур)	< 0,025

V_{ф.р.} – объем фотометрируемого раствора.

Предлагаемый способ отличается простотой, высокой избирательностью и селективностью. Определение меди можно осуществлять в присутствии 1000-кратных избытков олова (II), никеля, кадмия, 900-кратных количеств магния, бериллия, алюминия, 800- и 300-кратных количеств цинка и свинца соответственно.

Заключение

Рассмотрены результаты экстракции макро- и микроколичеств марганца (II) и меди (I, II) в водных расслаивающихся системах, содержа-

щих диантипирилалканы, органические и неорганические кислоты и различные комплексообразующие добавки. Водные системы с расслаиванием просты в исполнении, доступны по применяемым реагентам, безопасны для человека и окружающей среды из-за отсутствия токсичных и пожароопасных органических растворителей. Могут применяться для группового концентрирования микропримесей элементов.

Результаты экстракционно-фотометрического определения ионов Cu (I) с 2,2-бицинхониновой кислотой в модельных растворах

($n_{\text{БДАМ}} = n_{\text{СК}} = 0,0025$ моль, $C_{\text{HCl}} = 0,5$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл, $V_{\text{ф.р.}} = 25$ мл, $n = 5$, $p = 0,95$)

Исследуемая основа	Количество металла-основы, мг	Введено Cu (I), мкг	Найдено Cu (I) \bar{x} , мкг	Доверительный интервал, $\Delta x = \pm \frac{t_{f,n} \cdot S_n}{\sqrt{n}}$	S_r	Относительная ошибка, $D, \% = \frac{x_i - x_0}{x_0} \cdot 100$
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	68,2	0,50	0,48	1,7	0,0289	- 4,0
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	65,4	1,00	0,98	0,7	0,0118	-2,0
CdCl ₂ ·2,5H ₂ O	90,6	0,50	0,49	0,3	0,0049	-2,0
Pb(NO ₃) ₂	61,8	1,50	1,41	0,6	0,0101	0,7
SnCl ₂	95,9	2,00	1,96	0,6	0,0098	-2,0
NiSO ₄ ·7H ₂ O	90,2	1,50	1,52	0,5	0,0084	1,3

$V_{\text{ф.р.}}$ – объем фотометрируемого раствора.

Библиографический список

1. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту, воду и высаливатель // *Фундаментальные исследования*. 2011. Вып. №12, ч.2. С. 405–409.
2. Дегтев М.И., Чегодаева С.В., Аликина Е.Н., Маленьких Ю.А. Экстракция марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую, парафенолсульфоокислоту, воду, хлорид- и тиоцианат-ионы // *Башкирский химический журнал*. 2012, Вып №1. Т.19. С. 181–186.
3. Дегтев М.И., Чегодаева С.В. Экстракция хлоридных ацидокомплексов марганца (II) диантипирилалканами из растворов, содержащих салициловую кислоту (парафенолсульфоокислоту), воду и высаливатель // *Вестник Пермского университета. Химия*. 2012. Вып. №1(5). С. 40-46.
4. *Диантипирилметан* и его гомологи как аналитические реагенты // *Ученые записки Пермского ун-та*. / Перм. ун-т, Пермь. 1974. № 324. 280 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г., *Комплексометрическое титрование* / пер. нем. Ю.И. Вайнштейн М.: Химия, 1970. 360 с.
6. Петров Б.И., Живописцев В.П., Дегтев М.И. Последовательное разделение и определение меди, железа, кобальта с применением гексилдиантипирилметана // *Журнал аналитической химии*. 1973. Т. 28, № 2. С. 240–245.
7. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. *Практическое руководство по приготовлению титрованных растворов*. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. – 147 с.
8. Аликина Е.Н. *Закономерности экстракции ионов металлов расплавами в расслаивающихся системах диантипирилалкан – бензойная кислота – неорганическая кислота – тиоцианат аммония – вода: дис. ... канд. хим. наук*. Пермь, 2009. 143 с.
9. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. *Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография*. / Перм. гос. ун-т, Пермь. 2009. 174 с.
10. Тананайко М.М. *Сравнительная характеристика диантипирилметанроданидных комплексов некоторых металлов* // *Журнал неорганической химии*. 1967. Т. 12, № 10. С. 2687–2694.
11. Порошина Н.В. *Изучение закономерностей жидкофазных и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – бензойная кислота: дис. ... канд. хим. наук*. Пермь, 2006. 125 с.
12. Дегтев М.И. *Экстракция в аналитической химии: учебное пособие по спецкурсу*. 4-е изд., перераб. Пермь. 2007. 135 с.

References

1. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V. (2011), "Extraction of manganese (II) chloride acidocomplexes by diantipyrylalkanes from solutions containing salicylic acid, water and a salting out agent", *Basic research*, Vol. 12, pp. 405–409. (In Russ.).

2. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V., Alikina, E.N., Malen'kih, Yu.A. (2012), "Extraction of manganese (II) with diantipyrylalkanes from solutions containing salicylic, parafenolsulfonic acid, water, chloride and thiocyanate ions", *Bashkirsky Chemical Journal*. Vol. 19, no.1, pp. 181–186. (In Russ.).
3. Degtev, M.I., Chegodaeva, S.V. (2012), "Extraction of manganese (II) chloride acidocomplexes by diantipyrylalkanes from solutions containing salicylic acid (parafenolsulfonic acid), water and a salting out agent", *Bulletin of Perm University. Series Chemistry*. No 1(5). pp. 40-46. (In Russ.).
4. *Diantipirilmetan I ego gomologi kak analiticheskie reagent. Uchenye zapiskyPermskogo Universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researches notes. №324] (1974), Perm, SU. (in Russ.).
5. Schwarzenbach, G. and Flaschka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Die komplexometrische titration], Translated by Vainshtein Yu.I., Moscow, SU. (in Russ.).
6. Petrov, B.I. (1973), "Sequential separation and determination of copper, iron, cobalt with the use of hexildiantipyrylmethane", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 28, no. 2. pp. 240–245. (in Russ.).
7. Suslennikova, V.M. and Kiseleva, E.K. (1964), *Prakticheskoe rukovodstvo po prigotovleniu titrovannykh rastvorov* [Practical guide to the preparation of titrated solutions], 2nd ed., Khimiya, Leningrad, SU. (in Russ.).
8. Alikina, E.N. (2009), The patterns of extraction of metal ions by melts in the stratifying systems of diantipyrylalkane – benzoic acid – inorganic acid – ammonium thiocyanate, Abstract of **Ph.D.** dissertation, Physical chemistry, Perm State University, Perm, Russia.
9. Degtev, M.I. and Alikina, E.N. (2009), *Fiziko-khimicheskie svoystva antipirina I ego proizvodnykh* [Physico-chemical properties of antipyrine and its derivatives], PGU, Perm, Russia. (in Russ.)
10. Tananaiko, M.M. (1967), "Comparative characteristics of diantipyrylmethanorodide complexes of some metals", *Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 12, no. 10. pp. 2687–2694. (in Russ.).
11. Poroshina, N.V. (2006), The study of the regularities of liquid-phase and extraction equilibria in water-antipyrine-benzoic acid, Abstract of candidate of chemistry dissertation, Physical chemistry, Perm State University, Perm, Russia.
12. Degtev, M.I. (2007), *Ekstraktsiya v analiticheskoy himii* [Extraction in analytical chemistry], 4rd ed., Perm University, Perm, SU. (in Russ.).

Поступила в редакцию 26.03.2017

Об авторах

Чегодаева Светлана Вячеславовна,
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
cheg-svetlana@yandex.ru

Дегтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
anchem@psu.ru

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

About the authors

Chegodaeva Svetlana Vyacheslavovna,
candidate of chemistry,
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
cheg-svetlana@yandex.ru

Degtev Mikhail Ivanovich,
doctor of chemistry, professor, head of the Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
anchem@psu.ru

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor of the Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
alikina-en@yandex.ru

Информация для цитирования

Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Водные расслаивающиеся системы в экстракции катионов металлов Mn (II) и Cu (II, I) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, Вып. 1. С. 6–27. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-6-27.

Chegodaeva S.V., Degtev M.I., Alikina E.N. *Vodnye rasslaivayushchiesya sistemy v ekstraktsii kationov metallov Mn (II) i Cu (II, I)* [Water phase-separation systems in Mn (II) and Cu (I, II) extraction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 1. P. 6–27 (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-6-27.